

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-071256

(43)Date of publication of application : 09.03.1990

(51)Int.Cl. G03C 1/815
G03C 1/775

(21)Application number : 01-053996

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 06.03.1989

(72)Inventor : KUBOTA MASA
NODA TORU
MORITA YUICHI

(30)Priority

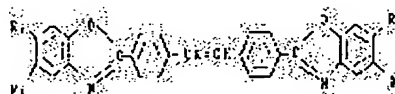
Priority number : 63157422 Priority date : 24.06.1988 Priority country : JP

(54) PHOTOGRAPHIC BASE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the whiteness of a resin surface and to obtain the photographic base which is vividly white by incorporating a titanium oxide pigment and specific fluorescent agent into the resin layer on the side where images are formed.

CONSTITUTION: The photographic base formed by coating both surfaces of base paper with a polyolefin resin has the titanium oxide and the fluorescent agent expressed by the formula I in the resin layer of the surface on the side where the images are formed. In the formula, I, R1, R2, R3, and R4 denote hydrogen or residual org. group. The titanium oxide pigment to be used may be of a rutile type or anatase type and is more preferably the rutile type titanium oxide pigment in terms of sharpness and resolving power. The yellowishness occurring in the titanium oxide incorporated at a high concn. in the resin is eliminated in this way and the resin coated type photographic base which has visually no coloration, has high lightness and is vividly white is obtd.



FORMULA I

⑫ 公開特許公報(A) 平2-71256

⑤ Int. Cl.⁵G 03 C 1/815
1/775

識別記号

庁内整理番号

7102-2H
7102-2H

⑬ 公開 平成2年(1990)3月9日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全16頁)

⑭ 発明の名称 写真用支持体

⑯ 特 願 平1-53996

⑰ 出 願 平1(1989)3月6日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)6月24日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-157422

㉑ 発 明 者 久 保 田 雅 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

㉒ 発 明 者 野 田 徹 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

㉓ 発 明 者 森 田 友 一 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

㉔ 出 願 人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

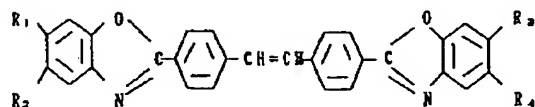
明 細 書

1. 発明の名称

写真用支持体

2. 特許請求の範囲

(1) 紙を基質としてその両面をポリオレフィン樹脂で被覆した樹脂被覆紙型写真用支持体において、画像が形成される側の面の樹脂層が少なくとも酸化チタン顔料と下記構造式〔I〕で示される蛍光剤とを含むことを特徴とする写真用支持体。



.....〔I〕

(式中、R₁、R₂、R₃、およびR₄は水素または有機残基を表す。)

(2) 蛍光剤が構造式〔I〕においてR₁、R₂、R₃、およびR₄の少なくとも1つが炭素数12以下のアルキル基であり、残りが水素または炭素数12以下のアルキル基で表わされるものである請求項1記載の写真用支持体。

(3) 酸化チタンがルチル型酸化チタンである請求項1または2記載の写真用支持体。

(4) ルチル型二酸化チタン顔料が、二酸化チタンに対して0.2重量%～1.2重量%(A₄:O₂の形で計算して)の含水酸化アルミニウムで表面処理されたものである請求項3記載の写真用支持体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は紙を基質として(以下基質たる紙を原紙と呼称する)その両面をポリオレフィン樹脂で被覆した写真用支持体に関するものであり、詳しくは画像を形成する側の樹脂面の白色度を向上した写真用支持体に関するものである。更に詳しくは、本発明は樹脂被覆紙型写真用支持体の画像を

形成する側の樹脂層中に高濃度に含まれる酸化チタン、特にルチル型酸化チタンに起因する黄色味を帯びる傾向を蛍光剤の樹脂層中への添加によって顕著に減少させて白色度を向上した写真用支持体に関するものである。

〔従来技術〕

最近、フィルム感光材料を除く写真用支持体としては、高いサイズ性を付与した原紙の両面をポリオレフィン樹脂、特にポリエチレン樹脂で被覆した防水支持体が主流となっている。その理由は、樹脂被覆した防水支持体が感光材料、特に印画紙の現像処理の自動化、迅速化の要請に合致するためである。

しかしながら、樹脂被覆紙写真用支持体の画像を形成する側の樹脂層中には画像鮮鋭度その他の主として写真性能上の要求から酸化チタンを含んでいる。そして、酸化チタン顔料は黄色味を帯びるため、そのままでは写真画像の白地の部分の白色度が不十分なものとなる。

特に近年、広く使用されるカラー印画紙の場合

(2) には、色再現が忠実であること、色彩が鮮かであることが要求されるため、その支持体については、視覚的に着色のない冴えた白さが要求される。

また、酸化チタン顔料及び樹脂等に係る技術が進展する一方、カラー画像及び白黒画像のシャープネスないしは鮮鋭度向上の要請が強くなり、樹脂被覆紙型写真用支持体の画像を形成する側の樹脂層中の酸化チタン顔料濃度は益々増加する傾向にあり、視覚上の白色度を向上する技術は一層重要なものとなっている。

従来、樹脂被覆紙型写真用支持体の画像を形成する側の酸化チタンを含む樹脂層の白さを向上するいくつかの技術が知られている。

米国特許第 3, 501, 298 号には樹脂層中に酸チタンに加え、青味無機顔料である群青、コバルトブルー、赤味無機顔料である酸化磷酸コバルト (Ferro Colors Corp 製 Raspberry V-6260)、赤味有機顔料であるキナクリドンレッドを含有せしめること、又、Vitelox 0B (CIBA GEIGY 製商品名) で代表されるビス(アル

— 3 —

キル置換ベンゾオキサゾリル) チオフェン構造の蛍光増白剤を含有せしめることが知られている。特開昭 53-19021 号には青味無機顔料である群青、赤味無機顔料であるダイイチピンク DP-1、ダイイチバイオレット DV-1 (何れも第一化成工業製) と称する化粧群青を含有せしめることが開示されている。また、特公昭 56-51336 号にはビス(アルキル置換ベンゾオキサゾリル) ナフタレン構造の蛍光増白剤を樹脂層中に含有せしめることが開示されている。特開昭 61-75341 号には、樹脂中にキナクリドン系赤味有機顔料を含有せしめる技術について開示されている。

しかしながら、これらの技術には、それぞれ欠点がある。

即ち、樹脂被覆紙型写真用支持体の画像を形成する側の樹脂中に無機または有機の若色顔料を含有せしめて、高濃度に含まれる酸化チタン顔料に起因する黄色味を帯びる傾向を中和して視覚上の白色度を向上する技術については、所詮着色させ

— 4 —

て見た目に白くするのであるから、明度が低下し、冴えた白さが得られなくて問題である。

また、無機着色顔料の場合には、それらは一般に水分を多く含有する傾向にあり、樹脂組成物中に多く水分を持ち込むことになる。樹脂組成物中の含水量が多くなると溶融押出塗工時に水蒸気の吹き出しによる樹脂膜の割れを生じやすくなるという問題が生じる。更に、群青及びコバルト系の無機着色顔料は、その化学的活性のため樹脂の耐熱性を悪化させ、押出塗工機のダイリップの閉口部に樹脂組成物の劣化物が付着堆積し、つらら状に成長する傾向を助長する。このつらら状の付着堆積物が発生すると樹脂膜上にスジ状の傷を発生させ、樹脂被覆紙型写真用支持体の商品価値を著しく損ねるという問題がある。一方、ビス(アルキル置換ベンゾオキサゾリル) チオフェン等の公知の蛍光増白剤を樹脂組成物中に添加して白色度を向上する技術については、蛍光増白剤が樹脂中からブリードアウトする傾向があり、色調の安定性に難が有るばかりでなく、写真乳剤層との接着

— 5 —

— 638 —

— 6 —

にも問題がある。また、蛍光増白剤を樹脂組成物中に含有させて白くした場合、その白色度の安定性が悪く、いわゆる耐光性や暗退色性等耐候性が悪く、段々と経時的に黄色くなってしまおうという問題がある事も判明した。更に、ユービテックスOBで代表されるビス(アルキル置換ベンゾオキサゾリル)チオフェン構造の蛍光増白剤を樹脂層に添加した樹脂被覆紙の場合には、該被覆紙を支持体とする写真材料を酸性硬膜定着液で処理すると、白色度が向上するどころか、却って黄色くなるという問題があった。

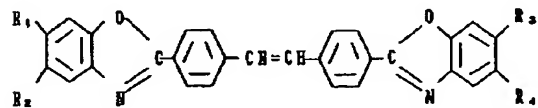
(発明が解決しようとする問題点)

従って、本発明の目的は、樹脂中に高濃度に含有する酸化チタンに起因する黄色味をなくして、視覚的に着色のない、それ故明度の高い冴えて白い樹脂被覆紙型写真用支持体を提供することである。本発明の別の目的は、樹脂割れのない、耐熱性に問題のない、またブリードアウト現象のない、耐候性が良好でそれ故白さの保存性の良い、更に写真処理液による黄変性のない、明度の高い冴え

(3) て白い樹脂被覆紙型写真用支持体を提供することである。また、本発明の他の目的は、特にシャープネス、解像力の良好な、かつ明度の高い冴えて白い樹脂被覆紙型写真用支持体を提供することである。

(問題点を解決するための手段および作用)

本発明者らが、前述の問題点を解決するために鋭意研究の結果、原紙の両面をポリオレフィン樹で被覆した写真用支持体において、画像が形成される側の面の樹脂層中に少なくとも酸化チタンと下記構造式〔I〕で示される蛍光剤を含有せしめる事により本発明の目的が達成されることを見出した。



.....〔I〕

— 7 —

(式中、R₁、R₂、R₃およびR₄は水素または有機残基を表わす。)

更に、本発明の目的は、樹脂被覆紙型写真用支持体において画像が形成される側の樹脂層中に少なくともルチル型酸化チタン顔料と構造式〔I〕で示される蛍光剤を含有せしめる事により顕著に達成できる。即ち、ルチル型酸化チタン顔料を用いた樹脂被覆紙型写真用支持体は、シャープネス、解像力がアナターゼ型酸化チタンを用いた場合よりも良好であるものの、酸化チタンに起因する黄色味が強く、白色度の優れた写真用支持体を得ることは極めて困難であった。しかるに、本発明により、シャープネス、解像力が良好で、かつその他前述したような問題もなく、明度の高い冴えて白い樹脂被覆紙型写真用支持体を提供することができる。

本発明の実施に用いられる酸化チタン顔料としては、ルチル型であってもアナターゼ型であってもよいが、シャープネス、解像力の点からはルチル型酸化チタン顔料が好ましい。特公昭56-5

— 8 —

987号に記載のようにルチル型酸化チタン顔料とアナターゼ型酸化チタン顔料を併用することもできる。

また、本発明の実施に有利に用いられる酸化チタン顔料としては、各種の無機酸化物ないしは含水無機酸化物で被覆処理されたもの、例えば特公昭44-2564号、特開昭52-35625号、特公昭63-11655号に記載もしくは例示のもの、各種の有機化合物で被覆処理されたもの例えば特開昭55-10865号、特開昭55-113040号、特開昭57-35855号、特開昭57-36156号、特公昭61-26652号、特開昭58-75151号、特開昭58-58542号、特開昭58-17433号、特公昭59-37304号、特開昭62-25753号、特開昭62-141544号、特開昭62-148946号、特開昭62-161147号、英特許第1,164,849号に記載もしくは例示のもの、その他適切な写真用酸化チタン顔料、例えば特開昭57-32442号、特開昭57-4

— 9 —

— 10 —

6818号、特開昭58-220140号、特開昭59-1544号、特開昭59-121329号、特開昭59-215344号、特開昭62-103635号に記載もしくは例示のもの等各種のものが使用出来る。

しかしながら、二酸化チタン顔料として、二酸化チタンに対して0.2重量%～1.2重量

(A₂:O₂の形で計算して)の含水酸化アルミニウムで表面処理されたルチル型二酸化チタン顔料をポリオレフィン樹脂層に含有せしめる事により、本発明の目的は、一層顕著に達成できる。即ち、含水酸化アルミニウムによる表面処理量が0.2重量%より少ないと該二酸化チタン顔料と本発明における蛍光剤を含む樹脂層の光による劣化が大きく実用的でない。

一方、含水酸化アルミニウムによる表面処理量が1.2重量%より多いと該二酸化チタン顔料を含むポリオレフィン樹脂組成物の溶融押出塗工時に前記した押出機ダイリップの開口部でのつらら状の付着堆積物(以下ダイリップ汚れと呼称する)

(4)が発生する傾向があり、また該二酸化チタン顔料と本発明における蛍光剤を含む樹脂組成物の溶融押出塗工時には、ダイリップ汚れの発生傾向は更に大きくなる事がわかった。しかるに、本発明の最も好ましい実施態様として樹脂被覆紙型写真用支持体の画像形成側のポリオレフィン樹脂層中に、二酸化チタンに対して0.2重量%～1.2重量%(A₂:O₂の形で計算して)の含水酸化アルミニウムで表面処理されたルチル型二酸化チタン顔料と本発明における蛍光剤を含有せしめることにより、プリント画像の鮮鋭度が高く、かつ明度が高くて見た目に白く、しかも樹脂層の耐候性がよく、更に写真用支持体の製造時にダイリップ汚れの生成が極めて少なく、それ故面質の良好な、優れた写真用支持体を提供出来ることが判明した。

また、樹脂組成物中の酸化チタン顔料の含有量は、5重量%以下であると写真用支持体としてシャープネス、解像力が低下して問題であり、40重量%を越えると流動性が低下して好ましくなく、9～30重量%の範囲が好ましく、9～25重量

— 11 —

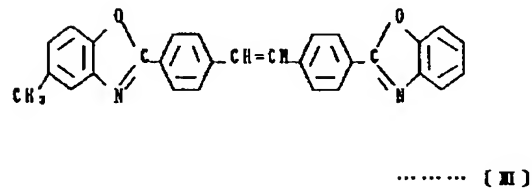
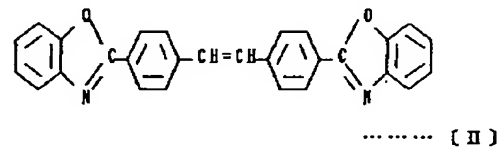
%の範囲が特に好ましい。酸化チタン顔料を写真用支持体の樹脂組成物中に含有せしめる方法としては、予め二酸化チタンをポリオレフィン中に一定濃度に含有させた所謂マスターバッチを作成し、それらを希釈樹脂で所望の割合に希釈混合して使用するか、或いは二酸化チタン顔料をポリオレフィン中に最初から所望の組成比だけ含有させた所謂コンパウンドを作成して使用するのが通常である。これらマスターバッチ、コンパウンドを作成するには通常、パンバリーミキサー、ニーダー、混練用押出機、二本ロール練り機、三本ロール練り機等が用いられるが、パンバリーミキサー及び混練用押出機が有利に用いられる。又、これら各種混練機を二種以上組合せて使用してもよい。

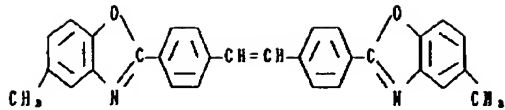
マスターバッチ製造法の実例としては、例えば特開昭60-11841号、特開昭60-75832号、特開昭60-181131号等に記載もしくは例示の方法をあげることができる。

本発明の実施に用いられる構造式〔I〕で示される蛍光剤の実例としては、下式で示されるも

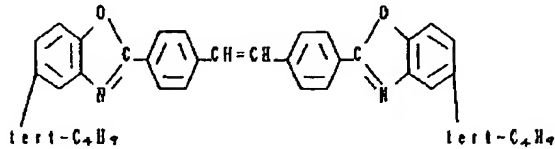
— 12 —

のをあげることができる。また、それらの混合物で使用できる。

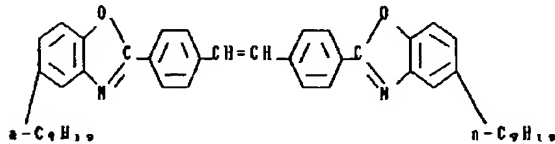




..... [IV]



..... [V]



..... [VI]

- 15 -

い軟化点を有し、常温で固体の低分子量ポリオレフィンあるいは／及び分散剤、例えば、脂肪酸金属塩と予備混合した蛍光剤を主たるポリオレフィンに分散させた蛍光剤のマスターバッチを作成して、樹脂組成物中に含有せしめることができる。

一方、特開昭48-6080号には、構造式〔I〕で示される蛍光剤の水分散液の開示があるが、この分散液をポリオレフィン樹脂中に含有せしめることは出来ないし、また、写真用支持体の下塗り層に添加して効果を出そうとしても、写真構成層との接着性が悪化したり、写真特性にも悪影響があったりして問題があり、更に、多くの蛍光剤の中から構造式〔I〕で示される蛍光剤を用いることによって、多くの問題点を克服して本発明の目的を達成できることを見出したものである。

本発明の実施に用いられる原紙を構成するパルプとしては、特開昭58-37642号、特開昭60-67940号、特開昭60-69649号、特開昭61-35442号等に記載もしくは例示してあるような適切に選択された天然パルプを用

- 17 -

- (5) これらの蛍光剤は特開昭48-6080号に記載もしくは例示のごとくスチルベン-4, 4'-ジカルボン酸に1-アミノ-2-ヒドロキシ-4-rad / or 5-置換ベンゼンとを縮合して製造される。また、これらの蛍光剤の中では、構造式〔III〕～〔VI〕が、耐ブリードアウト性、耐候性の点で好ましく、特に構造式〔IV〕～〔VI〕が好ましい。これらの蛍光剤の樹脂組成物中への含有量としては、白さ、樹脂の加工性、耐熱性、耐ブリードアウト性、耐候性など総合的な点から、0.1 mg / ml ~ 50 mg / ml の範囲であり、特に好ましくは0.5 mg / ml ~ 10 mg / ml の範囲である。

また、本発明における蛍光剤を樹脂組成物中に含有せしめる方法としては、酸化チタン顔料のマスターバッチまたはコンパウンドを製造する際に、蛍光剤も含有させて酸化チタン顔料、蛍光剤、ポリオレフィン樹脂、分散剤、例えば脂肪酸金属塩とから成るマスターバッチまたはコンパウンドを作成して、樹脂組成物中に含有せしめることができる。また、主たるポリオレフィン樹脂よりも低

- 16 -

いるのが有利であるが、必要に応じて天然パルプ以外の合成パルプ、合成繊維を用いてもよい。天然パルプは塩素、次亜塩素酸塩、二酸化塩素漂白の通常の漂白処理並びにアルカリ抽出もしくはアルカリ処理および必要に応じて過酸化水素、酸素などによる酸化漂白処理など、およびそれらの組み合わせ処理を施した針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、針葉樹広葉樹混合パルプの木材パルプが有利に用いられ、また、クラフトパルプ、サルファイトパルプ、ソーダパルプなどの各種のものを用いることができる。

本発明の実施に用いられる原紙中には、紙料スラリー調製時に各種のサイズ剤、高分子化合物、添加物を含有せしめることができる。

本発明の実施に用いられる原紙に有利に含有せしめられるサイズ剤としては、脂肪酸金属塩あるいは／及び脂肪酸、アルキルケテンダイマー、アルケニルまたはアルキルコハク酸無水物、特開昭54-147211号に記載のエポキシ化高級脂肪酸アミド、特開昭56-109343号に記載

- 641 -

- 18 -

の有機フルオロ化合物があげられる。

本発明の実施に用いられる原紙に有利に含有せしめられるサイズ剤としては、塩化アルミニウム、硫酸バン土、ポリ塩化アルミニウム等の水溶性アルミニウム塩でパルプに定着される態様での脂肪酸金属塩あるいは／および脂肪酸、水溶性アルミニウム塩を用いるか、あるいは用いないでパルプに定着される態様でのアルキルケテンダイマーあるいはアルキルケテンダイマーとエポキシ化高級脂肪酸アミドとの組み合わせサイズ剤等をあげることができる。脂肪酸金属塩あるいは／および脂肪酸としてはその炭素数が12～22のものが好ましく、その添加量は対パルプの絶乾重量当り5～4.0重量%の範囲が好ましい。また、必要に応じて添加される水溶性アルミニウム塩の添加量はサイズ剤に対して固形重量基準で1/20～4/1の範囲が、特に1/10～1/1の範囲が好ましい。また、アルキルケテンダイマーとしては、アルキル基の炭素数が8～30、好ましくは12～18のものがよい。アルキルケテンダイマ

— 19 —

— 49699号に記載もしくは例示のカチオン性ポリビニルアルコール、特開昭57-185432号、特開昭57-197539号に記載もしくは例示のカチオン性ポリアクリルアミド、特公昭62-23119号、特公昭62-31118号に記載もしくは例示のアニオン性ポリアクリルアミド、特公昭61-37613号、特開昭59-31949号に記載もしくは例示の両性ポリアクリルアミド、特開昭59-125731号に記載もしくは例示の植物性ガラクトマンナンなどをあげることができる。それらの添加量はパルプ乾燥重量に対して、0.05～8重量%の範囲が、特に0.15～4重量%の範囲が好ましい。

また、本発明の実施に用いられる原紙中には、紙料スラリー調製時に各種の添加剤を含有せしめることができる。填料として、クレー、カオリン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸マグネシウム、酸化チタンなど、pH調節剤として、苛性ソーダ、炭酸ソーダなど、着色顔料、着色染料、蛍光増白剤として、特開昭54-147033号、

(6) —は通常、その乳化物として市販されており、具体例としては、ディックハーキュレス製のアコーベル360XCなどがある。その添加量としてはアルキルケテンダイマー分として対パルプ絶乾重量当り0.2～4.0重量%の範囲が好ましい。

本発明の実施に用いられる原紙に紙料スラリー調製時に有利に含有せしめられる高分子化合物として陽イオン性湿潤紙力増強剤、カチオン性、アニオン性あるいは両性紙力増強剤があげられる。陽イオン性湿潤紙力増強剤としては、ポリアミンポリアミドエピクロロヒドリン樹脂が好ましく、その添加量はパルプ乾燥重量に対して、0.05～4.0重量%の範囲が、特に0.15～1.5重量%の範囲が好ましい。その具体例としては、ディック・ハーキュレス製のカイメン557H、カイメンS-25、エビノックスP-130などがある。

また、カチオン性、アニオン性あるいは両性紙力増強剤としては、特公昭60-17103号に記載もしくは例示のカチオン化澱粉、特願昭62

— 20 —

特願昭62-37555号、特願昭63-96516号に記載もしくは例示のものなどを適宜組み合わせる含有せしめることができる。

本発明の実施に用いられる原紙中には、各種の水溶性ポリマー、帯電防止剤、添加剤をスプレーあるいはタブサイズプレスによって含有せしめることができる。水溶性ポリマーとして、特願昭63-96516号に記載もしくは例示の澱粉系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマー、ゼラチン系ポリマー、ポリアクリルアミド系ポリマー、セルローズ系ポリマーなど、帯電防止剤として、特願昭63-96516号に記載もしくは例示の塩化ナトリウム、塩化カリウム等のアルカリ金属塩、塩化カルシウム、塩化バリウム等のアルカリ土類金属塩、コロイド状シリカ等のコロイド状金属酸化物、特開昭58-82242号に記載もしくは例示の有機帯電防止剤など、ラテックス、エマルジョン類として、石油樹脂エマルジョン、スチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸-ブタジエン共重合体、

エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸-アクリル酸エステル共重合体等のラテックス、顔料として、クレー、カオリン、タルク、硫酸バリウム、酸化チタンなど、PH調節剤として、塩酸、リン酸、クエン酸、苛性ソーダ、炭酸ソーダなど、そのほか前記した着色顔料、着色染料、蛍光増白剤などの添加剤を適宜組み合わせる含有せしめるのが有利である。

本発明の実施に用いられる原紙の抄造には、長網抄紙機、丸網抄紙機など通常用いられる抄紙機が用いられるが、特開昭58-37642号、特開昭61-260240号、特開昭61-284762号に記載もしくは例示してあるような適切な抄紙方法を採用するのが有利である。また、原紙の厚味に関しては特に制限はないが、原紙を抄造後、特開昭58-37642号、特開昭60-126397号に記載もしくは例示してあるように原紙をカレンダー処理したものが好ましく、その坪量は40g/m²~250g/m²のものが好ましい。

- 23 -

ミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、オクチル酸ジルコニウム、パルミチン酸ナトリウム、パルミチン酸カルシウム、ラウリン酸ナトリウムなどの脂肪酸金属塩、テトラキス〔メチレン-3(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどの酸化防止剤、コバルトブルー、紺青、群青、セルリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、チヌビン320、チヌビン326、チヌビン328(以上チバ・ガイギー社の商品名)などの紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせる加えるのが好ましい。

本発明により製造される写真用支持体は、走行する原紙上に加熱溶融したポリオレフィン樹脂を流延するいわゆる押出コーティング法によって製

(7) 本発明の実施に用いられるポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上から成る共重合体およびこれらの混合物であり、各種の密度および溶融粘度指数(メルトインデックス)のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。また、樹脂が多層構成の場合、最外層の樹脂として、例えばメルトインデックス(以下MIと略す)5~20のもの、下層の樹脂として、例えば2~10のものを使用するなど別の性質の樹脂を使用することもできる。

本発明における写真用支持体の画像が形成される側の樹脂層中には、二酸化チタン顔料が9~20重量%含有せしめられるが、多層構成の樹脂被覆紙の場合、下層の樹脂層中には二酸化チタン顔料を含有させても含有させなくても良い。また、ポリオレフィン樹脂中には、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸ア

- 24 -

造され、その両面が樹脂により被覆される。その際、多層構成の場合、写真用支持体の表側の最外樹脂層と内側の樹脂層とが逐次、好ましくは連続的に、押出コーティングされる、いわゆるタンデムエクストルージョンシステムまたは最外樹脂層と内側の樹脂層とが多層同時に押出コーティングされる、いわゆるコーエクストルージョンコーティングシステムを用いるのが好ましい。また、ポリオレフィン樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すのが好ましい。写真用支持体の乳剤側表面は光沢面または印画紙にした場合に印画紙の表面の光沢に影響を与えない程度の特開昭55-26507号に記載の微粗面あるいはマット面、絹目面等を有し、裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じ表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことができる。更に、活性化処理後、特開昭61-84643号に記載のような下引き処理をすることができる。また、樹脂被覆紙の表裏の樹脂層の厚さとしては、特に

- 25 -

- 26 -

制限はないが、一般に $10\mu\sim 50\mu$ 程度の厚さに押出コーティングしたものが有利である。

本発明における写真用支持体には帯電防止、カール防止等のために、各種のバックコート層を塗設することができる。また、バックコート層には、特公昭52-18020号、特公昭57-9059号、特公昭57-53940号、特公昭58-56859号、特開昭59-214849号、特開昭58-184144号等に記載もしくは例示の無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤等を適宜組み合わせる含有せしめることができる。

本発明における写真用支持体は、各種の写真構成層が塗設されてカラー写真印画紙用、白黒写真印画紙用、写植印画紙用、複写印画紙用、反転写真材料用、銀塩拡散転写法ネガ及びポジ用、印刷材料用等各種の用途に用いることができる。例えば、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀乳剤層を設けることができる。ハロゲン化銀写真乳剤層にカラーカプラーを含有せしめて、

(8) 多層ハロゲン化銀構成層を設けることができる。また、物理現像核を含有せしめて、銀塩拡散転写受像層を設けることができる。それらの写真構成層の結合剤としては、通常のゼラチンの他に、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、多糖類の硫酸エステル化合物などの親水性高分子物質を用いることができる。また、上記の写真構成層には各種の添加剤を含有せしめることができる。例えば、増感色素として、シアニン色素、メロシアニン色素など、化学増感剤として、水溶性金化合物、イオウ化合物など、カブリ防止剤もしくは安定剤として、ヒドロキシトリアソロピリミジン化合物、メルカプト複素環化合物など、硬膜剤として、ホルマリン、ビニルスルホン化合物、アジリジン化合物など、塗布助剤として、ベンゼンスルホン酸塩、スルホコハク酸エステル塩など、汚染防止剤として、ジアルキルハイドロキノン化合物など、そのほか蛍光増白剤、鮮鋭度向上色素、帯電防止剤、pH調節剤、カプラーせ剤、更にハロゲン化銀の生成・分散時に水溶性イリジウ

— 27 —

ム、水溶性ロジウム化合物などを適宜組み合わせる含有せしめることができる。

本発明に係るハロゲン化銀写真材料は、その写真材料に合わせて「写真感光材料と取扱法」(共立出版、宮本五郎著、写真技術講座2)に記載されているような露光、現像、停止、定着、漂白、安定などなどの処理が行われるが、特に発色現像後一浴漂白定着処理を行う多層ハロゲン化銀カラー写真材料は、CD-III、CD-IV(以上2種の化合物はコダック社の商品名)、ドロキシクロム(メイアンドベーカー社商品名)などいかなる主薬のカラー現像液でも処理することができる。かかる主薬を含む現像液にベンジルアルコール、タリウム塩、フェニドンなどの現像促進剤を含有させてもよい。また、ベンジルアルコールを実質的に含まない現像液で処理することもできる。また、有用な一浴漂白定着液はアミノポリカルボン酸の金属塩(例えば、エチレンジアミン四酢酸、プロピレンジアミン四酢酸などの第2鉄錯塩など)溶液であり、定着剤としては、チオ硫酸ソーダ、チ

— 28 —

オ硫酸アンモニウムなどが有用である。かかる一浴漂白定着液には種々の添加剤を含有させることができる。例えば、脱銀促進剤(例えば、米国特許第3,512,979号に記載のメルカプトカルボン酸、ベンギー特許第682,426号に記載のメルカプト複素環化合物など)、汚染防止剤、pH調節ないしはpH緩衝剤、硬膜剤(例えば、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、カリ明ばんなど)、界面活性剤など種々の化合物を組み合わせて含有させることができる。また、かかる一浴漂白定着液は種々のpHで使用され得るが、有用なpH領域はpH6.0~8.0である。

(実施例)

次に本発明を更に具体的に説明するために、実施例を述べる。

実施例1

広葉樹漂白クラフトパルプ50重量部と針葉樹サルファイトパルプ50重量部の混合紙料をカナディアン・スタンダード・フリーネス310mlに叩解し、更に100重量部に対して、カチオン化

— 29 —

— 30 —

澱粉3重量部、アニオン化ポリアクリルアミド0.2重量部、アルキルケテンダイマー乳化物（ケテンダイマー分として）0.4重量部、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂0.4重量部を添加し、坪量160g/m²の紙を抄造した。得られた湿紙を110℃で乾燥し、引き続きカルボキシ変性ポリビニルアルコール3重量部、蛍光増白剤0.05重量部、青色染料0.002重量部、クエン酸0.2重量部及び水97重量部から成る含浸液を25g/m²含浸させ、110℃の熱風で乾燥し、更に線圧90kg/cmでカレンダー処理した後、その両面をコロナ放電処理して、写真用樹脂被覆紙の基紙を製造した。

次に、基紙の裏面に高密度ポリエチレン（密度0.96g/cm³、MI=5）と低密度ポリエチレン（密度0.92g/cm³、MI=5）の1:1混合物を樹脂温330℃で溶融押出し塗工機を用いて30μの厚さにコーティングした。次いで基紙の表面に第1表記載の樹脂組成物を夫々よく混合した後、押出口径65mmのスクリー式押出

(9) 機と750mm巾のTダイを有する溶融押出機を用いて樹脂温度320℃で30μの厚さに塗工し、酸化チタン顔料等を含む写真用支持体を夫々製造した。その際、酸化チタン顔料等を含む表面樹脂層は平坦なグロッシー面に、裏樹脂層は紙の如きマット面に加工した。なお表中の数値は重量部を表わす。

（以下余白）

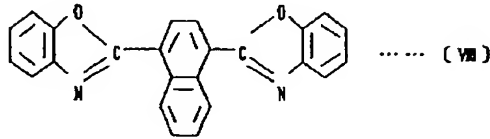
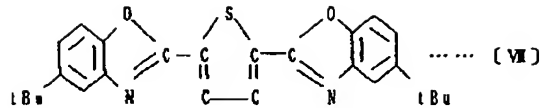
— 31 —

— 32 —

第 1 表

	No	マスターバッチ		注 3	希釈樹脂 注 4
		A 注 1	B 注 2		
↑ 本 発 明 外 ↓	1	2 4	6	—	7 0
	2	2 0	1 0	—	7 0
	3	3 0	—	1 0 % のコバルトブルー # 3 を含む樹脂 2 注 5	6 8
	4	3 0	—	クロモフタルブルー A 3 R 0. 1 % を含む樹脂 2 注 6	6 8
	5	2 4	6	構造式 VI の蛍光剤 2 % を含む樹脂 5 注 7	6 5
	6	2 4	6	構造式 VII の蛍光剤 0. 4 % を含む樹脂 1 0 注 8	6 0
↑ 本 発 明 ↓	7	2 4	6	本文記載 No II の蛍光剤 0. 1 % を含む樹脂 1 0 注 9	6 0
	8	2 4	6	本文記載 No III の蛍光剤 0. 1 % を含む樹脂 1 0	6 0
	9	2 4	6	本文記載 No IV の蛍光剤 0. 1 % を含む樹脂 1 0	6 0

— 33 —



注1：ルチル型酸化チタン50重量部、ステアリン酸亜鉛2.5重量部 密度0.918 MI 9のポリエチレン47.5重量部よりなるマスターバッチ。

注2：ルチル型酸化チタン50重量部、群青1.25重量部、ステアリン酸亜鉛2.5重量部 密度0.918 MI 9のポリエチレン46.25重量部よりなるマスターバッチ。

— 34 —

注7：他に添加剤を含まない。

注8：蛍光剤0.4重量%と低分子量ポリエチレン0.4重量%を含む。

注9：蛍光剤0.1重量%と低分子量ポリエチレン0.1重量%を含む。次の二種の蛍光剤も同様。

得られた写真用支持体夫々の一部は白黒印画紙に仕上げた。残りの一部は前記白黒印画紙に含まれるのと同量のゼラチンを塗布した。

増白効果評価法：ゼラチンを塗布したサンプルの色調を評価した。評価規準は白→○、やや黄色い→△、黄色い→×

処理液耐性評価法：白黒印画紙を酸性硬膜定着液（コダック処方F-5）に20℃で5分間処理し水洗した。この表面の色調を未処理のゼラチン塗布サンプルと比較した。評価規準は変化なし→○、やや黄変→△、黄変→×

暗褐色性評価法：ゼラチンを塗布したサンプルを暗所で50℃に加温し1週間保存し、その前後の色調の変化を調べた。規準は前項に同じ。

— 36 —

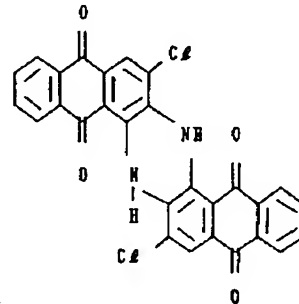
(10) 注3：下欄で用いる樹脂は何れも密度0.918

MI 9のポリエチレン。

注4：密度0.92 MI 5のポリエチレン。

注5：The Shepard Color Company 製コバルトブルー#3を10重量%、ステアリン酸亜鉛0.5重量%を含む。

注6：クロモフタルブルーASR（チバ・ガイギー社製）は下記の構造



クロモフタルブルーA3R0.1重量%、低分子量ポリエチレン0.1重量%を含む。

— 35 —

日光褐色性評価法：ゼラチンを塗布したサンプルを2カ月間日光暴露し、その前後の色調の変化を調べた。規準は前項に同じ。

ブリードアウト性評価法：未塗布のサンプルの表裏樹脂面に非蛍光性の樹脂被覆紙の粗面を有する樹脂面を重ね、50g/cm²の荷重、50℃の条件で3日間の保存後、サンプル樹脂面と接触していた非蛍光性樹脂被覆紙を紫外線灯で照射して観察した。評価規準は、全く光らない→○、蛍光剤の少量が転写して光る→△、蛍光剤の大部分が転写し全面的に光る→×

（以下余白）

— 37 —

- (11) 着色顔料で色補正したサンプル②～④は明度が低く、くすみが感じられる。サンプル⑤は冴えた白であるが、処理液耐性、保存性、ブリードアウト性に問題がある。サンプル⑥はブリードアウト性に問題がある。また、サンプル②製造時ダイリッパ開口部につらら状堆積物が発生した。

実施例 2

実施例 1 の第 1 表を第 3 表に替えて写真用支持体を製造した。尚、表中の数値は重量部である。

(以下余白)

第 2 表

No	色調	備考	色調変化			ブリードアウト性
			処理液	暗色	日光褪色	
1	×		○	○	○	○
2	○	明度が低い	○	○	○	○
3	○	明度が低い	○	○	○	○
4	○	明度が低い	○	○	○	○
5	○	冴えた白	×	×	×	×
6	○	冴えた白	○	△	△	×
7	○	冴えた白	○	○	○	○
8	○	冴えた白	○	○	○	○
9	○	冴えた白	○	○	○	○
↑	本	発				
↓	明	外				

- 38 -

- 39 -

第 3 表

	No	マスターバッチ			希釈樹脂	
		A 注 1 0	B 注 1 1		注 1 2	注 1 3
本	1 0	2 0	1 0	—	4 5	2 5
発	1 1	2 0	1 0	化粧群青ダイイチピンク DP 3 を 1 % 含む樹脂 注 1 4	3 5	2 5
明				1 0		
↑	1 2	2 4	6	本文記載 No IV の蛍光剤 0. 1 % を含む樹脂 注 1 5	3 5	2 5
本				1 0		
発	1 3	3 0	—	本文記載 No IV の蛍光剤 0. 1 % を含む樹脂 注 1 5		
明				1 0		
				クロモフタルブルー A 3 R 0. 1 % を含む樹脂	3 5	2 5
				1. 5 注 1 6		
	1 4	3 0	—	本文記載 No IV の蛍光剤 0. 1 % を含む樹脂 注 1 5		
				1 0		
				クロモフタルブルー A 3 R 0. 1 % を含む樹脂	3 3	2 5
				1. 5 注 1 6		
↓				ホスターバームピンク E 0. 1 % を含む樹脂 注 1 7		
				0. 5		

- 40 -

注10: アルミナ被覆率対酸化チタン0.5%
(A₁、O₂として)のルチル型酸化チ
タン50重量部、ステアリン酸亜鉛2.
5重量部密度0.918、MI 9のポリ
エチレン47.5重量部よりなるマス
ターバッチ。

注11: 同上酸化チタン50重量部、群青1.2
5重量部、ステアリン酸亜鉛2.5重量
部、同上ポリエチレン46.25重量部
よりなるマスターバッチ。

注12: 密度0.92 MI 5のポリエチレン。

注13: 密度0.96 MI 7のポリエチレン。

注14: 第一化成工業株式会社群青ダイイチピン
クDP-3 1重量部、密度0.918、
MI 9のポリエチレン99重量部か
らなるマスターバッチ。

注15: 注9と同様。

注16: 注6に同じ。

注17: Hoechst AG製ホスタパーンプピンクE (キ
ナクリドン系マゼンタ顔料) 0.1重量

(12)

部、低分子量ワックス0.1重量部、密
度0.918 MI 9のポリエチレン
99.8重量部よりなる樹脂組成物。

得られた写真用支持体夫々の一部に、黄発色性
カプラーを含む青感性乳剤層と中間層、マゼンタ
発色性カプラーを含む緑感性乳剤層と紫外線吸収
剤を含む紫外線吸収層、シアン発色性カプラーを
含む赤感性乳剤層と保護層を順次重層塗布してカ
ラー印画紙を製造した。残りの一部にはカラー印
画紙に使用したのと同量のゼラチンを塗布した。
実施例1の酸性硬膜定着液処理に替えて、未露光
のカラー印画紙に下記の処理をする以外は実施例
1と同様に評価した。結果を第4表に示す。処理:
発色現像3分30秒、漂白定着1分30秒、水洗
3分30秒(33℃)

発色現像液

炭酸ナトリウム(1水塩)	46.0 g
無水亜硫酸ナトリウム	2.0 g
臭化カリウム	0.5 g
CD-Ⅲ	4.5 g

— 41 —

ヘキサメタリン酸ナトリウム	0.5 g
硫酸ヒドロキシルアミン	2.0 g
蛍光増白剤	0.5 g
ベンジルアルコール	12 cc
ジエチレングリコール	10 cc

水で全量を1ℓに、水酸化ナトリウムでpH 1
0.2に調整する。

漂白定着液

エチレンジアミン四酢酸の第2鉄錯塩	56 g
エチレンジアミン四酢酸の2ナトリウム塩	2 g
チオ硫酸アンモニウム	60 g
無水亜硫酸ナトリウム	20 g
酸性亜硫酸ナトリウム	5 g
リン酸2ナトリウム	12 g

水で全量を1ℓに調整する。

(以下余白)

— 42 —

表 4

試 料	色 調	備 考	色 調 変 化		ア リ ー ド ア ウ ト 性
			処理液	暗褐色	日光褐色
10	本	明度が低い	○	○	○
11	外	明度が低い	○	○	○
12	本	明度が低い	○	○	○
13	外	明度が低い	○	○	○
14	本	明度が低い	○	○	○

サンプル11は着色感はないが、明度が低い。

実施例 3

(13)

実施例 2 の第 3 表に替えて第 5 表を用いる以外
は実施例 2 と全く同様にして第 6 表の結果を得た。

なお、第 5 表中の数値は重量部を表わす。

(以下余白)

— 4 5 —

第 5 表

No.	マスターバッチ		注 20	希釈樹脂	
	A 注 18	B 注 19		注 21	注 22
15	24	6	本文記載 No. IV の蛍光剤 0.01% を含む樹脂 1	44	25
16	24	6	本文記載 No. IV の蛍光剤 0.01% を含む樹脂 3	42	25
17	24	6	本文記載 No. IV の蛍光剤 0.1% を含む樹脂 1	44	25
18	24	6	本文記載 No. IV の蛍光剤 0.1% を含む樹脂 3	42	25
19	24	6	本文記載 No. IV の蛍光剤 1% を含む樹脂 10	35	25
20	24	6	本文記載 No. IV の蛍光剤 1% を含む樹脂 3	42	25
21	24	6	本文記載 No. IV の蛍光剤 1% を含む樹脂 10	35	25

注 18 : 注 10 に同じ。注 19 : 注 11 に同じ。

注 20 : 夫々表記の重量部の蛍光剤、同量の低分子量ワックス、全量が
100 重量部になる量の密度 918、MI 19 のポリエチレンからなる

注 21 : 注 12 に同じ。

注 22 : 注 13 に同じ。

— 4 6 —

第 6 表

試料	色	備 考	色 調 変 化			ブリード アウト性
			処置液	暗褐色	日光褐色	
15	X~△	黄色く、あまり増白効果を 感じない。	○	○	○	○
16	X~△	黄色く、あまり増白効果を 感じない。	○	○	○	○
17	△	やや、黄色い	○	○	○	○
18	○	殆えた白	○	○	○	○
19	○	殆えた白	○	○	○	○
20	○	殆えた白19と差がない	○	○	○	○
21	△	やや黄色い	○	○	○	○

第6表に見えよるように蛍光剤の添加量が少くないと効果が不足するし、多すぎるとかえって効きが悪くなる。

(14) 実施例 4

実施例 1 のルチル型酸化チタンに替えてアナターゼ型酸化チタンを用いる以外は実施例 1 と全く同様に実施した。

蛍光剤の無い場合でもそれほど黄色くないこと、蛍光剤を用いると一段とびえた白さになることを除いて実施例 1 と同様の結果を得た。

実施例 5

実施例 2 の蛍光剤を本分記載の Na IV から Na V、Na VI に替える以外は実施例 2 と全く同様に実施して同様の結果を得た。

実施例 6

実施例 1 の注 1 及び注 2 で用いた二酸化チタン顔料の代りに第 7 表に記載の二酸化チタン顔料を用いる以外は実施例 1 の注 1 及び注 2 と同様に群青を含まないマスターバッチと群青を含むマスターバッチを作成した。

その後、実施例 1 で用いた樹脂組成物の代りに、上記の如く作成した群青を含まないマスターバッチ 20.8 重量部、群青を含むマスターバッチ 5.

- 47 -

2 重量部、実施例 1 の試料 No 9 に記載と同一の本文記載の Na IV の蛍光剤の 0.1 重量% を含む樹脂 10 重量部及び実施例 1 と同一の希釈樹脂 64 重量部を用いる以外は実施例 1 と同様に実施して樹脂被覆紙型写真用支持体を製造した。

得られた結果を第 7 表に示すが、表注のプリント画像の鮮鋭度、ダイリッパ汚れの本数及び耐光性は以下の様にして評価した。

(プリント画像の鮮鋭度の評価)

プリント画像の鮮鋭度を測定するために、上記の写真用樹脂被覆紙を支持体とするカラー写真印画紙を製造した。まず、写真用樹脂被覆紙の裏面にコロナ放電処理後乾燥重畳成分としてコロイダルシリカ：スチレンアクリル系ラテックス＝1：1 の組成から成るバックコート層を 0.4 g/m² 塗設した。次いで写真用樹脂被覆紙の二酸化チタン顔料を含む表側の樹脂面にコロナ放電処理後黄色発色カプラーを含む青感乳剤層、色混り防止剤を含む中間層、マゼンタ発色カプラーを含む緑感乳剤層、紫外線吸収剤を含む紫外線吸収層、シア

- 48 -

ン発色カプラーを含む赤感乳剤層及び保護層を設けてカラー印画紙を得た各色感乳剤層は硝酸銀で 0.6 g/m² に相当する塩化銀を含み、更にハロゲン化銀の生成、分散及び成膜に必要なゼラチンの他、適量のカブリ防止剤、増感色素、塗布助剤、硬膜剤、増粘剤及び適量のフィルター染料等を含む。

得られたカラー写真印画紙に解像力チャートを密着し、緑色光で露光し、カラー現像処理してテストシートを得た。このテストシートをマイクロデンスitomーターで測定し、常法に従ってパーソナルコンピュータで計算してマゼンタ層の画像の鮮鋭度として CTF (Contrast Transfer Function; コントラスト伝達函数) を求め、写真用樹脂被覆紙のプリント画像の鮮鋭度を判定した。なお、CTF はその数値が大きい程、プリント画像の鮮鋭度が高い事を示している。

(ダイリッパ汚れの評価)

各試料における溶融押出開始から 2 時間後のダイリッパ汚れの個数を計数した。その際、ダイの

前側及び後側に生成したダイリップ汚れの合計本数(15)を計数した。

(耐光性の評価)

スガ試験機製フェードメーター(FAL-25X-HCL型)で80時間照射後の試料面をマクベス濃度計(RD-519型)で測定したY濃度を示す。数値の低い程、耐光性が良い事を示している。

(以下余白)

— 51 —

第 7 表

試料 No	蛍光剤 の有 無	結 晶 形	表面処理量 (重量%) (注23)	色 調	プリント画像 の鮮鋭度 CTF(注24)	ダイリップ 汚れの本数計 (注25)	耐 光 性
22	無	アナターゼ型	0.5	○	0.55	0	0.04
23	無	ルチル型	1.25	×	0.71	4	0.04
24	有	ルチル型	0	○	0.65	0	0.14
25	有	ルチル型	0.15	○	0.67	0	0.10
26	有	ルチル型	0.25	○	0.69	0	0.07
27	有	ルチル型	0.5	○	0.70	0	0.05
28	有	ルチル型	1.0	○	0.71	1	0.05
29	有	ルチル型	1.25	○	0.71	9	0.05
30	有	ルチル型	2.0	○	0.70	100以上	0.05

(注23) 二酸化チタンに対する含水アルミナのA#: 0, で計算しての重量%で表示してある。

(注24) CTFとしては、5本/mmにおける値で表示してある。

(注25) ダイの前側及び後側に生成したダイリップ汚れの合計本数を表わす。

— 52 —

(16)

第7表からわかるように、含水アルミナで表面処理した二酸化チタン顔料と蛍光剤を併用すると（試料№29）、蛍光剤を含まない本発明外の試料（試料№23）の場合に比してダイリップ汚れの生成が助長される事がわかる。しかるに、本発明の好ましい実施態様である二酸化チタンに対して0.2重量%～1.2重量%（Al₂O₃の形で計算して）の含水アルミニウムで表面処理したルチル型二酸化チタン顔料と蛍光剤を併用した場合（試料№26～28）には、ダイリップ汚れの発生がなく、それ故面質が良く、プリント画像の鮮鋭度も高く、かつ耐光性も良い、優れた写真用支持体であることがわかる。

〔発明の効果〕

本発明を実施すると他に支障なく冴えた白さの写真用支持体を得ることができる。